

Structures Cristallines et Moléculaires de la (*p*-Bromophényl)-2 Indanedione-1,3

PAR FRANÇOISE BECHTEL, GEORGES BRAVIC, JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I,
351 Cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 24 janvier 1974, accepté le 21 février 1974)

The crystal structure analysis of 2-*p*-bromophenylindane-1,3-dione (bromophenindione) enters in the general study of the antivitamin K action mechanism. The compound crystallizes in two forms: a triclinic one, space group $P\bar{1}$ with $a = 18.416$ (5), $b = 14.655$ (5), $c = 5.291$ (3) Å, $\alpha = 86.92$ (7)°, $\beta = 91.76$ (7)°, $\gamma = 103.87$ (7)°, and an orthorhombic one, space group $Pna2_1$ with $a = 26.788$ (6), $b = 5.355$ (3), $c = 17.159$ Å. The structures were solved by the heavy atom method from reflexions collected with a three-circle diffractometer. The structural parameters were refined by full-matrix least-squares methods to R values of 0.066 (triclinic) and 0.099 (orthorhombic). The bromophenindione molecule conformation is characterized by a general 'roof' shape in the triclinic and orthorhombic crystals. The triclinic crystals have benzene solvent inclusions and the bromophenylindanedione molecules form a structure with gaps in which the benzene molecules are stacked. The orthorhombic crystals present a disorder phenomenon which has slightly impeded the structure determination. No strong bond has been characterized in either structure.

Introduction

La phényl-2 indanedione-1,3 et son dérivé bromé sont des anticoagulants de synthèse très actifs, utilisés en thérapeutique humaine (Meunier, Mentzer & Molho, 1954). Leurs structures moléculaires très différentes de celle de l'antivitamine K naturelle (dicoumarol) et de celles des autres AVK de synthèse en font des éléments essentiels pour la compréhension du mécanisme d'action des anticoagulants. Dans un premier temps, les pharmacologues avaient conclu à la nécessité pour toutes les molécules actives de participer à un équilibre céto-énolique (Renk & Stoll, 1968; Valette, 1971). Cette hypothèse ne s'est pas révélée pleinement satis-

faisante si l'on tient compte du nombre important d'exceptions à la règle; de plus, aucune explication n'a été proposée quant à la façon dont cette tautomérie interviendrait dans le phénomène de coagulation.

Par la suite, une étude comparative des structures cristallines de nombreuses antivitamines K (Gaultier, Gay & Hauw, 1969) a permis de formuler de nouvelles hypothèses basées sur le concept d'analogie structurale (analogie de conformation et d'interactions moléculaires). Ainsi, l'activité antivitaminique K des molécules serait liée à leur capacité de mimer au mieux l'AVK naturelle, ceci de manière à autoriser une fixation semblable sur le ou les sites actifs du récepteur.

L'analyse r.m.n. a montré qu'en présence des fonctions chimiques habituellement rencontrées en milieu biologique, la bromophénindione existe totalement ou presque totalement sous la forme dicétonique; l'existence d'une quantité appréciable de forme oxindone exige des conditions fortes telles la présence de groupements S-O. L'étude RX a donc porté sur la forme dicétonique qui, par ailleurs, est la seule capable de mimer le dicoumarol.

Partie expérimentale

Nous avons obtenu deux sortes d'échantillons de la bromophénindione:

- les uns cristallisés par refroidissement d'une solution du produit commercial (Métadier) dans l'acide acétique, se présentent sous forme de plaquettes blanches de symétrie orthorhombique;

- les autres cristallisés par évaporation lente d'une solution benzénique ont la forme d'aiguilles de couleur blanche, de symétrie triclinique.

■ Les analyses thermique différentielle, thermogravimétrique et radiocristallographique à la chambre de

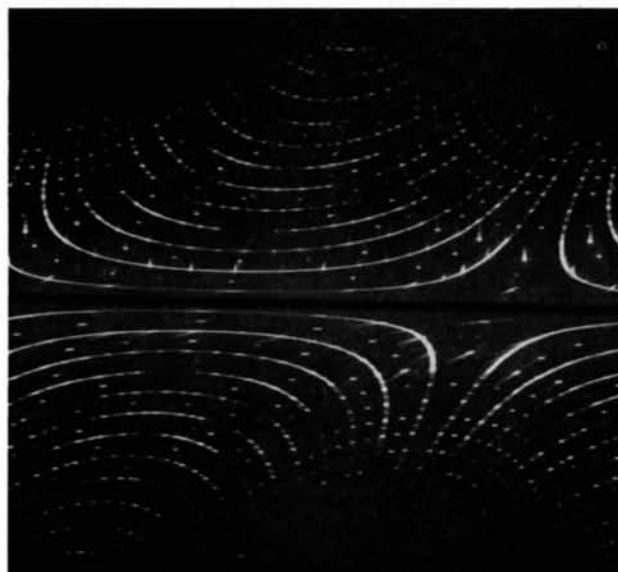


Fig. 1. Cliché de Weissenberg de la bromophénindione de symétrie orthorhombique (plan $h1l$).

Guinier-Lenné révélèrent, dans le cas des cristaux tricliniques, la présence de molécules de solvant en quantité stœchiométrique; le départ des inclusions benzéniques, réalisé dans l'intervalle (42–55°C) de température n'est pas suivi d'une réorganisation des molécules de bromophénindione. Ceci permet de présumer que celles-ci organisent une structure à caractère lacunaire; les molécules de benzène pourraient s'empiler dans ces lacunes.

L'espace réciproque orthorhombique est le siège d'une diffusion importante. (Fig. 1). Le phénomène, évident sur les clichés de diffraction effectués sur chambre de Weissenberg, se caractérise par des traînées de diffusion localisées uniquement sur les rangées hkz de l'espace réciproque pour lesquelles $h = 2n + 1$. Ces traînées se superposent aux taches de diffraction pratiquement non élargies. Afin de réduire au maximum les conséquences d'une telle perturbation, nous avons choisi un cristal de très faibles dimensions dont le spectre présente des traînées de diffusion nettement atténuées.

Données cristallographiques

Forme triclinique

$$\begin{aligned} a &= 18,416 \pm 0,005 \text{ \AA} & \alpha &= 86,92 \pm 0,05^\circ \\ b &= 14,655 \pm 0,005 & \beta &= 91,76 \pm 0,05 \\ c &= 5,291 \pm 0,003 & \gamma &= 103,87 \pm 0,05 \\ V &= 1382,09 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Groupe spatial = $P\bar{1}$

$$Z = \begin{cases} 4 \text{ (bromophénindione)*} \\ 1 \text{ (benzène)} \end{cases}$$

$$D_c = 1,541 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F(000) = 642$$

$$\mu = 44,4 \text{ cm}^{-1} \text{ (Cu K}\alpha\text{)}$$

Nombre de réflexions indépendantes = 5150

Nombre de réflexions observées = 3808

$$R = 0,066.$$

Forme orthorhombique

$$\begin{aligned} a &= 26,788 \pm 0,006 \text{ \AA} \dagger \\ b &= 5,355 \pm 0,003 \\ c &= 17,159 \pm 0,005 \\ V &= 2461,45 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Groupe spatial = $Pna2_1$

$$Z = 8^*$$

$$D_c = 1,625 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F(000) = 1200$$

$$\mu = 49,4 \text{ cm}^{-1} \text{ (Cu K}\alpha\text{)}$$

Nombre de réflexions indépendantes = 2263

Nombre de réflexions observées = 1229

$$R = 0,099.$$

* Sont présentes 2 molécules par unité asymétrique nommées respectivement (I) et (II) dans cet article.

† Les paramètres de la maille ont été affinés par méthode de moindres carrés.

Les intensités des différentes réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles Siemens, en utilisant la radiation Cu K α

Tableau 1. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique de la bromophénindione de forme triclinique

(a) Coordonnées atomiques et écarts-type

Molécule I			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br(I)	0,44668 (5)	-0,63737 (8)	0,64769 (25)
C(1)	0,1470 (4)	-0,4287 (4)	0,7949 (12)
C(2)	0,2262 (3)	-0,3827 (4)	0,7007 (11)
C(3)	0,2120 (4)	-0,3318 (4)	0,4493 (11)
C(4)	0,0934 (4)	-0,2909 (5)	0,2483 (14)
C(5)	0,0169 (4)	-0,3047 (6)	0,2721 (15)
C(6)	-0,0202 (4)	-0,3573 (6)	0,4734 (17)
C(7)	0,0165 (4)	-0,4007 (5)	0,6608 (15)
C(8)	0,0936 (3)	-0,3885 (4)	0,6314 (12)
C(9)	0,1309 (3)	-0,3336 (4)	0,4341 (11)
C(10)	0,2784 (3)	-0,4467 (4)	0,6867 (11)
C(11)	0,2717 (3)	-0,5094 (4)	0,4969 (12)
C(12)	0,3205 (4)	-0,5669 (4)	0,4873 (11)
C(13)	0,3767 (3)	-0,5613 (4)	0,6659 (12)
C(14)	0,3858 (3)	-0,4998 (4)	0,8572 (12)
C(15)	0,3361 (4)	-0,4417 (5)	0,8698 (13)
O(16)	0,1315 (3)	-0,4868 (3)	0,9669 (9)
O(17)	0,2583 (3)	-0,2972 (3)	0,2954 (8)
H(18)	0,120 (5)	-0,254 (6)	0,095 (15)
H(19)	-0,010 (5)	-0,275 (6)	0,146 (16)
H(20)	-0,073 (5)	-0,362 (6)	0,492 (16)
H(21)	-0,010 (5)	-0,440 (6)	0,828 (16)
H(22)	0,231 (5)	-0,515 (6)	0,365 (16)
H(23)	0,315 (5)	-0,610 (6)	0,359 (16)
H(24)	0,428 (5)	-0,495 (6)	1,002 (16)
H(25)	0,341 (5)	-0,401 (6)	0,983 (16)
H(26)	0,238 (5)	-0,335 (6)	0,815 (16)
Molécule II			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br(II)	0,17805 (5)	0,30683 (5)	-0,00797 (19)
C(1')	0,3602 (3)	-0,0430 (4)	0,2579 (12)
C(2')	0,2804 (3)	-0,0641 (4)	0,1433 (12)
C(3')	0,2866 (3)	-0,1213 (4)	-0,0849 (12)
C(4')	0,3927 (4)	-0,1931 (5)	-0,2368 (13)
C(5')	0,4641 (4)	-0,2019 (5)	-0,1845 (15)
C(6')	0,5062 (4)	-0,1578 (5)	0,0160 (15)
C(7')	0,4772 (4)	-0,1037 (5)	0,1728 (14)
C(8')	0,4035 (3)	-0,0962 (4)	0,1243 (12)
C(9')	0,3623 (3)	-0,1405 (4)	-0,0770 (12)
C(10')	0,2523 (3)	0,0239 (4)	0,0925 (12)
C(11')	0,2771 (3)	0,0862 (4)	-0,1098 (11)
C(12')	0,2565 (3)	0,1710 (3)	-0,1440 (11)
C(13')	0,2073 (3)	0,1904 (4)	0,0272 (12)
C(14')	0,1807 (4)	0,1286 (5)	0,2287 (14)
C(15')	0,2040 (4)	0,0461 (5)	0,2614 (13)
O(16')	0,3819 (3)	0,0083 (3)	0,4313 (9)
O(17')	0,2376 (2)	-0,1470 (3)	-0,2420 (9)
H(18')	0,364 (5)	-0,226 (6)	-0,359 (16)
H(19')	0,483 (5)	-0,239 (6)	-0,293 (16)
H(20')	0,558 (5)	-0,158 (6)	0,047 (16)
H(21')	0,508 (5)	-0,068 (6)	0,317 (16)
H(22')	0,309 (5)	0,074 (6)	-0,240 (16)
H(23')	0,277 (5)	0,215 (6)	-0,297 (16)
H(24')	0,147 (5)	0,142 (6)	0,350 (16)
H(25')	0,183 (5)	-0,003 (6)	0,418 (16)
H(26')	0,269 (5)	-0,045 (6)	0,129 (16)
C(27)	0,0256 (5)	-0,0816 (6)	0,5425 (16)
C(28)	0,0431 (5)	0,0038 (6)	0,7046 (16)
C(29)	0,0196 (5)	0,0716 (6)	0,6535 (16)

Tableau 1 (suite)

(b) Paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\beta_{ij} \times 10^4$) et écarts-type

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Br(I)	52 (1)	93 (1)	1042 (7)	5 (3)	51 (3)	90 (1)
C(1)	28 (2)	39 (3)	352 (27)	-36 (15)	14 (12)	22 (4)
C(2)	25 (2)	38 (3)	271 (23)	0 (13)	-4 (11)	13 (4)
C(3)	30 (2)	34 (3)	294 (24)	-25 (13)	-6 (12)	20 (4)
C(4)	39 (3)	53 (4)	448 (34)	-51 (16)	-63 (16)	44 (6)
C(5)	40 (3)	77 (5)	498 (36)	-86 (22)	-86 (17)	57 (6)
C(6)	30 (3)	70 (5)	697 (45)	-152 (24)	-79 (18)	39 (6)
C(7)	30 (2)	53 (4)	509 (35)	-88 (19)	4 (15)	23 (5)
C(8)	27 (2)	39 (3)	367 (27)	-55 (15)	-6 (12)	18 (4)
C(9)	30 (2)	41 (3)	317 (25)	-55 (14)	-35 (12)	24 (4)
C(10)	25 (2)	39 (3)	268 (23)	18 (13)	3 (11)	13 (4)
C(11)	37 (2)	47 (3)	347 (26)	-18 (15)	-2 (12)	30 (4)
C(12)	44 (2)	55 (3)	391 (25)	-4 (14)	31 (12)	39 (4)
C(13)	34 (2)	56 (3)	484 (23)	68 (13)	80 (11)	42 (4)
C(14)	32 (2)	64 (4)	508 (34)	42 (19)	-18 (15)	30 (5)
C(15)	31 (2)	53 (4)	350 (28)	9 (17)	-17 (13)	18 (5)
O(16)	35 (2)	57 (3)	425 (22)	83 (12)	62 (10)	20 (4)
O(17)	34 (2)	49 (3)	329 (18)	41 (11)	39 (9)	19 (3)
Br(II)	41 (1)	59 (1)	681 (4)	-44 (2)	-72 (2)	51 (1)
C(1')	28 (2)	41 (3)	301 (25)	37 (14)	-4 (12)	13 (4)
C(2')	27 (2)	40 (3)	307 (25)	-31 (14)	-15 (11)	15 (4)
C(3')	27 (2)	32 (3)	306 (25)	25 (13)	13 (11)	8 (4)
C(4')	33 (2)	42 (4)	406 (30)	31 (16)	49 (14)	18 (5)
C(5')	36 (2)	52 (4)	495 (35)	20 (19)	53 (15)	30 (5)
C(6')	28 (2)	56 (4)	539 (36)	98 (19)	32 (15)	29 (5)
C(7')	28 (2)	47 (4)	439 (31)	52 (17)	-38 (13)	18 (5)
C(8')	27 (2)	36 (3)	317 (25)	50 (14)	-12 (12)	17 (4)
C(9')	26 (2)	32 (3)	315 (25)	31 (13)	3 (11)	10 (4)
C(10')	22 (2)	44 (3)	336 (26)	-43 (15)	-14 (11)	14 (4)
C(11')	29 (2)	51 (3)	330 (25)	43 (13)	36 (12)	19 (4)
C(12')	33 (2)	53 (3)	361 (26)	24 (14)	33 (12)	23 (4)
C(13')	31 (2)	44 (3)	397 (25)	-24 (14)	-55 (12)	25 (4)
C(14')	36 (3)	74 (5)	414 (32)	-8 (20)	46 (15)	50 (6)
C(15')	33 (2)	62 (4)	343 (28)	42 (17)	56 (13)	34 (5)
O(16')	37 (2)	61 (3)	384 (21)	-79 (12)	-70 (10)	22 (4)
O(17')	30 (2)	55 (3)	386 (20)	-57 (12)	-43 (9)	18 (3)

du cuivre. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation; la correction d'absorption a été négligée, étant donné les faibles dimensions des cristaux utilisés. Pour les deux formes cristallines, le nombre de réflexions dont l'intensité n'est pas nulle est faible comparé au nombre de réflexions présentes dans la sphère de résolution.

Détermination et affinement des structures

(i) La structure de symétrie triclinique fut résolue par la méthode de l'atome lourd. Les deux atomes de brome ont été localisés sur fonction de Patterson; les signes de leur contribution, affectés aux facteurs expérimentaux selon le critère $|F_c| > 0,25|F_o|$, ont permis le calcul d'une série de Fourier révélant les atomes des deux groupes phényl-indanedione.

(ii) Dans le cas de cristaux de symétrie orthorhombique, la détermination de la structure fut rendue plus difficile en raison de la position particulière ($y=0$ et $y=\frac{1}{2}$) des deux atomes de brome indépendants (la fonction densité électronique calculée uniquement à partir des phases des atomes lourds présentant trois nouveaux éléments de symétrie). Elle a été menée à

bien en combinant l'analyse de la fonction densité et des considérations sur l'encombrement stérique et la position la plus probable des molécules dans la maille.

(iii) L'affinement par la méthode des moindres carrés a été conduit sur ordinateur IBM 360-44, selon le schéma simplifié des blocs diagonaux (programme de F. R. Ahmed). La fonction à minimiser $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ a été pondérée selon le schéma:

$$\begin{aligned} \omega &= 1 & \text{si } |F_o| < P_1 & \text{ avec } P_1 = \sqrt{(F_o^2 \text{ max}/10)} \\ \omega &= P_1/F_o & \text{si } |F_o| > P_1. \end{aligned}$$

La molécule de benzène, l'ensemble des atomes d'hydrogène de la forme $P\bar{1}$ ont été mis en évidence sur séries-différence; les paramètres de position et les facteurs isotropes de température des atomes d'hydrogène ont été affinés.

Pour la forme $Pna2_1$, l'affinement a été arrêté pour la valeur 0,10 du facteur R ; les atomes d'hydrogène ont été introduits dans le calcul, mais leurs facteurs isotropes de température ont été fixés à la valeur 5 \AA^2 . Dans ce dernier cas, l'analyse aux rayons X ne fournit que les caractères généraux de la structure moléculaire, mais donne cependant des informations convenables sur l'organisation cristalline.

Les facteurs de diffusion du carbone, de l'oxygène, du brome utilisés sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography*; les facteurs de diffusion de l'hydrogène sont ceux calculés par Stewart.

Trainées de diffusion

Les caractéristiques du phénomène de diffusion traduisent un désordre dans les cristaux orthorhombiques de la bromophénindione. La superposition de trainées de diffusion et de taches pratiquement non élargies pourrait rendre compte de l'existence de deux domaines cristallins distribués au hasard dans le solide:

– une zone cristalline donnant des taches de diffraction 'normales';

– et une zone de surstructure introduisant des trainées de diffusion uniquement sur les rangées *hkz* passant par les noeuds *hkl*, tels que $h = 2n + 1$.

Cette diffusion entraîne une erreur non négligeable sur la mesure des facteurs de structure et explique l'impossibilité de mener à bien l'affinement des paramètres atomiques (Tableaux 1 et 2).*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30394, 78 pp., 2 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique anisotrope de la bromophénindione de forme orthorhombique*

(a) Coordonnées atomiques et écarts-type

Les écarts-type considérables seraient dûs à la perturbation provoquée par le désordre.

Molécule I

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br(1)	0,5504 (1)	0,0001 (7)	0,0003 (3)
C(1)	0,8009 (7)	-0,0681 (49)	-0,1243 (15)
C(2)	0,7702 (8)	0,1717 (50)	-0,0997 (14)
C(3)	0,8021 (9)	0,2850 (54)	-0,0389 (16)
C(4)	0,8957 (8)	0,2170 (54)	0,0001 (18)
C(5)	0,9358 (8)	0,0769 (52)	-0,0129 (19)
C(6)	0,9349 (9)	-0,1376 (71)	-0,0680 (20)
C(7)	0,8902 (9)	-0,1956 (67)	-0,1035 (20)
C(8)	0,8498 (8)	-0,0460 (51)	-0,0922 (15)
C(9)	0,8519 (8)	0,1501 (51)	-0,0416 (19)
C(10)	0,7159 (8)	0,1269 (49)	-0,0791 (16)
C(11)	0,6784 (8)	0,2994 (50)	-0,0996 (16)
C(12)	0,6309 (10)	0,2566 (64)	-0,0775 (20)
C(13)	0,6182 (7)	0,0610 (65)	-0,0313 (18)
C(14)	0,6533 (9)	-0,1135 (59)	-0,0133 (17)
C(15)	0,7040 (10)	-0,0698 (62)	-0,0349 (17)
O(16)	0,7844 (6)	-0,2361 (39)	-0,1629 (11)
O(17)	0,7895 (6)	0,4515 (35)	0,0078 (13)
H(18)	0,893	0,415	-0,042
H(19)	0,983	0,100	-0,020
H(20)	0,955	-0,260	-0,085
H(21)	0,880	-0,360	-0,238
H(22)	0,690	0,451	-0,137
H(23)	0,594	0,348	-0,090
H(24)	0,637	-0,270	0,025
H(25)	0,733	-0,180	-0,015

Tableau 2 (suite)

Molécule II

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br(II)	0,2996 (1)	0,4552 (8)	-0,3429 (3)
C(1')	0,5563 (8)	0,2435 (48)	-0,3204 (14)
C(2')	0,5202 (8)	0,3382 (47)	-0,2530 (15)
C(3')	0,5449 (9)	0,5958 (55)	-0,2280 (17)
C(4')	0,6375 (10)	0,7478 (62)	-0,2450 (19)
C(5')	0,6821 (9)	0,6946 (59)	-0,2864 (22)
C(6')	0,6877 (7)	0,4973 (61)	-0,3335 (23)
C(7')	0,6478 (9)	0,3267 (61)	-0,3559 (19)
C(8')	0,6039 (7)	0,3700 (54)	-0,3156 (16)
C(9')	0,5991 (8)	0,5721 (48)	-0,2650 (19)
C(10')	0,4667 (9)	0,3697 (60)	-0,2798 (18)
C(11')	0,4509 (8)	0,5665 (54)	-0,3287 (18)
C(12')	0,4020 (8)	0,5904 (57)	-0,3462 (20)
C(13')	0,3683 (6)	0,4112 (50)	-0,3176 (14)
C(14')	0,3819 (9)	0,2202 (51)	-0,2726 (19)
C(15')	0,4336 (8)	0,1947 (49)	-0,2550 (18)
O(16')	0,5468 (6)	0,0821 (43)	-0,3617 (14)
O(17')	0,5276 (7)	0,7545 (37)	-0,1908 (12)
H(18')	0,641	0,890	-0,205
H(19')	0,720	0,805	-0,280
H(20')	0,738	0,440	-0,365
H(21')	0,650	0,180	-0,400
H(22')	0,475	0,695	-0,350
H(23')	0,390	0,730	-0,390
H(24')	0,357	0,090	-0,250
H(25')	0,440	0,060	-0,210

(b) Paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\beta_{ij} \times 10^4$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Br(1)	10	781	73	-118	2	-12
C(1)	6	409	36	57	1	-21
C(2)	8	387	28	-84	-12	28
C(3)	10	382	41	106	1	32
C(4)	7	595	43	-78	3	-38
C(5)	9	384	60	41	-1	-3
C(6)	9	760	45	77	1	77
C(7)	6	723	62	1	6	-24
C(8)	7	418	32	28	6	-1
C(9)	6	255	45	91	9	7
C(10)	10	251	31	2	-7	17
C(11)	12	323	36	81	-5	23
C(12)	15	541	51	-84	-11	57
C(13)	5	790	51	-50	-11	-25
C(14)	13	429	48	-92	11	10
C(15)	11	591	37	33	-7	27
O(16)	12	445	42	-45	7	11
O(17)	11	434	54	9	-3	31
Br(II)	9	867	74	-159	-5	28
C(1')	8	449	19	5	2	19
C(2')	8	271	39	-24	-6	-5
C(3')	13	365	36	44	-13	-42
C(4')	12	535	47	-9	-14	-22
C(5')	12	416	74	-1	-19	-79
C(6')	6	667	67	-3	5	-39
C(7')	12	509	58	145	5	-7
C(8')	5	512	36	112	-4	24
C(9')	6	332	54	7	-8	-1
C(10')	10	538	42	-22	7	-57
C(11')	8	501	50	27	-3	-14
C(12')	9	571	51	54	-10	7
C(13')	6	408	35	-28	1	-21
C(14')	9	401	48	47	13	-50
C(15')	6	371	54	-53	3	-32
O(16')	10	622	63	-149	12	-4
O(17')	13	424	48	-14	-4	17

Description et discussion des structures

La molécule de phényl-indanedione-1,3

Les caractères de la molécule de bromophénindione ne diffèrent pas que la molécule appartienne à un cristal de symétrie triclinique ou de symétrie orthorhombique. Nous donnons ici les résultats relatifs à la forme triclinique dont l'affinement ne fut pas perturbé par le phénomène de désordre.

Les Tableaux 3 et 4 donnent les distances interatomiques, les angles de liaisons et leurs écarts-type (voir aussi Fig. 2).

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaison de la bromophénindione de forme triclinique

	Molécule I	Molécule II	
C(1)—C(2)	1,539 (9) Å	1,540 (8) Å	
C(2)—C(3)	1,536 (8)	1,529 (8)	
C(3)—C(9)	1,488 (8)	1,487 (8)	
C(9)—C(4)	1,401 (9)	1,389 (8)	
C(4)—C(5)	1,393 (9)	1,371 (9)	
C(5)—C(6)	1,378 (10)	1,388 (10)	
C(6)—C(7)	1,383 (10)	1,379 (9)	
C(7)—C(8)	1,390 (9)	1,402 (9)	
C(8)—C(1)	1,495 (9)	1,462 (8)	
C(8)—C(9)	1,378 (9)	1,386 (8)	
C(2)—C(10)	1,501 (8)	1,509 (9)	
C(10)—C(11)	1,383 (8)	1,382 (8)	
C(11)—C(12)	1,371 (8)	1,385 (8)	
C(12)—C(13)	1,371 (8)	1,387 (8)	
C(13)—C(14)	1,371 (8)	1,383 (9)	
C(14)—C(15)	1,396 (9)	1,378 (9)	
C(15)—C(10)	1,405 (8)	1,384 (9)	
C(13)—Br	1,902 (6)	1,890 (5)	
C(1)—O(16)	1,204 (8)	1,214 (8)	
C(3)—O(17)	1,199 (8)	1,212 (8)	
Benzène			
C(27)—C(28)	1,393 (8)	C(28)—C(29)	1,385 (8)
C(29)—C(33)	1,407 (7)		
C(1)—C(2)—C(3)	103,5 (9)°	103,1 (8)°	
C(2)—C(3)—C(9)	107,3 (8)	107,9 (8)	
C(2)—C(3)—O(17)	125,7 (7)	125,5 (8)	
C(9)—C(3)—O(17)	126,9 (8)	126,5 (8)	
C(3)—C(9)—C(4)	127,7 (9)	129,1 (9)	
C(3)—C(9)—C(8)	110,5 (8)	111,2 (8)	
C(8)—C(9)—C(4)	121,7 (9)	121,2 (8)	
C(9)—C(4)—C(5)	117,1 (9)	117,7 (9)	
C(4)—C(5)—C(6)	121,0 (10)	121,0 (10)	
C(5)—C(6)—C(7)	122,0 (10)	121,0 (10)	
C(6)—C(7)—C(8)	115,0 (10)	117,5 (9)	
C(7)—C(8)—C(9)	121,5 (9)	120,7 (8)	
C(7)—C(8)—C(1)	128,3 (9)	128,6 (9)	
C(9)—C(8)—C(1)	110,1 (8)	110,6 (8)	
C(8)—C(1)—C(2)	107,2 (8)	108,1 (8)	
C(8)—C(1)—O(16)	126,8 (8)	126,8 (8)	
O(16)—C(1)—C(2)	125,9 (8)	125,1 (8)	
C(1)—C(2)—C(10)	116,1 (9)	112,2 (9)	
C(3)—C(2)—C(10)	115,3 (8)	116,9 (8)	
C(2)—C(10)—C(11)	121,4 (8)	121,8 (8)	
C(10)—C(11)—C(12)	120,4 (8)	121,9 (8)	
C(11)—C(12)—C(13)	119,8 (8)	117,6 (8)	
C(12)—C(13)—C(14)	121,7 (8)	121,6 (9)	
C(13)—C(14)—C(15)	118,8 (8)	119,3 (9)	
C(14)—C(15)—C(10)	119,8 (8)	120,7 (9)	
C(5)—C(10)—C(2)	119,3 (9)	119,1 (9)	
C(12)—C(13)—Br	120,2 (6)	119,5 (6)	
C(14)—C(13)—Br	118,0 (6)	118,9 (7)	
C(15)—C(10)—C(11)	119,3 (8)	118,9 (9)	

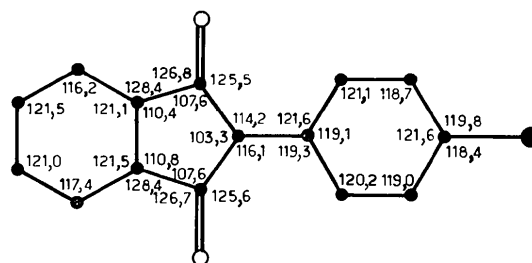
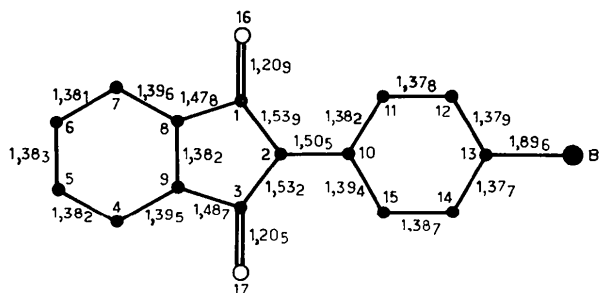


Fig. 2. Stéréochimie de la molécule moyenne de la bromophénindione (symétrie triclinique).

Tableau 4. Stéréochimie de la molécule moyenne de la bromophénindione de symétrie orthorhombique

Longueurs de liaison		Angles de valence	
C(1)—C(2)	1,58 (3)* Å	C(1)—C(2)—C(3)	103 (3)* Å
C(2)—C(3)	1,53 (4)	C(2)—C(3)—C(9)	105 (3)
C(3)—C(9)	1,55 (4)	C(2)—C(3)—O(17)	127 (3)
C(9)—C(4)	1,42 (4)	O(17)—C(3)—C(9)	128 (3)
C(4)—C(5)	1,37 (4)	C(3)—C(9)—C(8)	112 (3)
C(5)—C(6)	1,41 (4)	C(8)—C(9)—C(4)	124 (3)
C(6)—C(7)	1,42 (4)	C(9)—C(4)—C(5)	114 (3)
C(7)—C(8)	1,37 (3)	C(4)—C(5)—C(6)	122 (3)
C(8)—C(9)	1,38 (3)	C(5)—C(6)—C(7)	121 (3)
C(8)—C(1)	1,44 (3)	C(6)—C(7)—C(8)	117 (3)
C(2)—C(10)	1,52 (3)	C(7)—C(8)—C(9)	121 (3)
C(10)—C(11)	1,35 (4)	C(9)—C(8)—C(1)	109 (3)
C(11)—C(12)	1,42 (4)	C(8)—C(1)—O(16)	127 (3)
C(12)—C(13)	1,35 (4)	C(8)—C(1)—C(2)	109 (3)
C(13)—C(14)	1,38 (4)	O(16)—C(1)—C(2)	124 (3)
C(14)—C(15)	1,35 (4)	C(1)—C(2)—C(10)	114 (3)
C(15)—C(10)	1,41 (3)	C(3)—C(2)—C(10)	115 (3)
C(13)—Br	1,90 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	120 (3)
C(1)—O(16)	1,17 (3)	C(11)—C(12)—C(13)	120 (3)
C(3)—O(17)	1,20 (3)	C(12)—C(13)—C(14)	121 (3)
		C(13)—C(14)—C(15)	120 (3)
		C(14)—C(15)—C(10)	119 (3)
		C(15)—C(10)—C(11)	119 (3)

* Ces écarts-type considérables illustrent la forte imprécision provoquée par le désordre.

(i) La molécule n'a pas la conformation régulière que laisserait supposer l'écriture de sa formule développée:

Noyau indanedione

Le noyau indanedione n'a pas dans le cristal la symétrie *m.m* présumée de la molécule libre. Le cycle benzénique est rigoureusement plan (Tableau 5). En

revanche, les écarts des atomes formant l'enchaînement dicétonique au plan moyen de ce cycle sont relativement importants, en particulier au niveau de l'atome de carbone C(2) et au niveau des oxygènes

	Molécule I		Molécule II	
Ecart aux plans moyens	C(1)	-0,06 Å	C(1)	-0,02 Å
	C(2)	0,12	C(2)	0,12
	C(3)	-0,01	C(3)	0,02
	O(16)	-0,23	O(16)	-0,12
	O(17)	-0,11	O(17)	-0,02

La déformation se révèle différente dans les deux molécules qui ont des environnements cristallins différents. Ceci laisse à penser que les forces de packing sont responsables en grande partie de la déformation observée. C'est d'ailleurs ce qu'avait montré Chasseau (1971) dans des enchaînements semblables de type naphtoquinonique.

La symétrie longitudinale *m* est conservée, aucune différence significative ne pouvant être retenue entre liaisons et angles correspondants (Fig. 2). On note la valeur particulièrement faible (103°) de l'angle qu'établit le carbone C(2) tétraédrique (angle également de 103° pour la forme orthorhombique). On note aussi que les angles aux sommets C(4) et C(7) du cycle benzénique s'écartent nettement de 120° (117–118°). Ces faibles valeurs des angles C(4) et C(7) se retrouvent dans les molécules formées d'un cycle phényle accolé à un cycle à cinq chaînons:

	C(4)	C(7)
Ninhydrine (Medrud, 1969)	117,3°	118,4°
Tricéto indane-1,2,3 (Bolton, 1965)	118,3	118,3
Diméthyl-2 sulfuranylidène indanedione (Christensen & Thom, 1971)	117,9	117,4
Phtalimidocyclohexane (Groth, 1969)	116	116
Complexes du benzimidazole		
Chasseau <i>et al.</i> (1973a)	115,9	115,3
Chasseau <i>et al.</i> (1973b)	116,3	116,4

Ce net pincement du cycle phényle de la bromophénindione doit donc être rapporté aux tensions dues à la présence du cycle pentagonal contigu.

Cycle phényle substitué

Ce cycle est plan compte tenu du seuil de probabilité choisi (Tableau 5). Entre les longueurs de liaisons d'une part, et les angles de liaisons d'autre part, les différences observées ne peuvent être considérées comme significatives; les valeurs moyennes pondérées des liaisons et des angles sont $\bar{l} = 1,382 \text{ \AA}$ (0,002) et $\bar{\alpha} = 119,80^\circ$ (0,20).

(ii) La molécule a une conformation générale 'en toit' (Fig. 3). Toutefois, cette conformation est assez différente pour les 2 molécules indépendantes tant dans le cas de la forme triclinique que dans le cas de la forme orthorhombique. C'est ce que montrent les valeurs de l'angle α que fait la diagonale du cycle phényle substitué et l'axe du noyau indane et de l'angle β dont a tourné ce cycle autour de la liaison C(2)–C(10).

Molécule I		
Forme triclinique	$\alpha = 137^\circ$	$\beta = 56^\circ$
Forme orthorhombique	$\alpha = 146$	$\beta = 73$
Molécule II		
Forme triclinique	$\alpha = 142^\circ$	$\beta = 60^\circ$
Forme orthorhombique	$\alpha = 139$	$\beta = 71$

Les différences d'orientation du cycle phényl substitué et du noyau indane observées entre les 2 formes cristallines s'expliquent par les différences dans l'environnement des molécules. Cette différence, assez peu marquée au niveau de l'angle α , est particulièrement apparente avec la rotation du cycle phényl autour de la liaison C(2)–C(10).

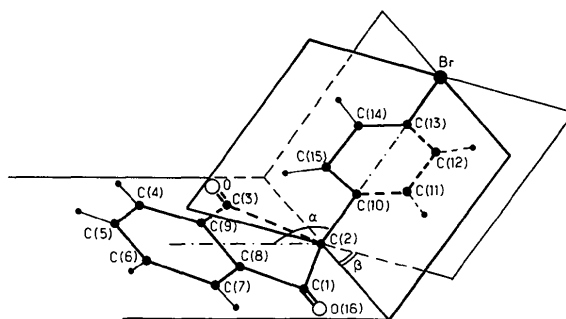


Fig. 3. Conformation de la molécule de bromophénindione.

Tableau 5. Plans moyens des divers cycles

u, v, w et *d* correspondent à l'équation $ux + vy + wz + d = 0$ où *x, y, z* sont exprimés en Å [méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959)].

Cycle phényle en position 2	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>d</i>	χ^2
Molécule I	-0,4671	-0,6721	0,5744	3,1632	1,4
Molécule II	0,6726	0,4819	0,5614	3,5056	10,4
Enchaînement benzénique du noyau carboné					
Molécule I	-0,0583	0,8418	0,5364	-2,8881	11,7
Molécule II	-0,1744	-0,7845	0,5949	0,0835	7,5
Cycle pentagonal					
Molécule I	-0,0985	0,8354	0,5406	-3,0015	318
Molécule II	-0,1365	-0,7912	0,5960	0,3671	163

On peut remarquer que la molécule libre a une conformation un peu différente: les observations faites en spectroscopie d'absorption et résonance magnétique tendent à montrer que la molécule adopte la conformation la plus symétrique, celle pour laquelle s'établit une double chélation entre groupes C-H du cycle phényl et groupe C=O du noyau indane.

Organisation cristalline

La bromophénindione se classe parmi les composés dont les molécules ont une configuration électronique favorable aux interactions π de superposition. Toutefois, celles-ci n'ont pas été mises en évidence, elles ne l'ont pas été non plus dans les structures des composés voisins que sont la ninhydrine, le tricéto-indane, la diméthyl-2 sulfuranylidène indane dione et le phtalimidocyclohexane. Il apparaît donc qu'une organisation par recouvrement à courte distance des groupes cétoindanes ne conduit pas à l'empilement le plus compact.

Cristaux de forme triclinique

La structure cristalline peut être décrite assez simplement à partir de liaisons latérales intermoléculaires et de l'empilement moléculaire (Fig. 4).

(i) Molécules de bromophénindione

Les molécules indépendantes (II et I + b - c) sont faiblement associées par l'intermédiaire de leurs atomes de brome et d'oxygène O(16). Caractérisée par la géométrie suivante:

$$\begin{array}{l} \text{Angle} \quad \text{C}(13)\text{-Br}(2)\cdots\text{O}(16) = 176,4^\circ \\ \text{Distance} \quad \text{Br}(2)\cdots\text{O}(16) = 3,33 \text{ \AA} \end{array}$$

l'interaction n'est pas sans rappeler les liaisons à caractère transfert de charge établies entre atome d'halogène et groupement carbonyle (Gaultier, Hauw & Schvoerer, 1971). L'existence de cette liaison pourrait être confirmée par l'agitation thermique peu élevée de l'atome de brome de la molécule II ($3,5 \text{ \AA}^2$), comparée à celle de l'atome de brome non lié de la molécule I (7 \AA^2).

Deux molécules centrosymétriques (II) et (-II + a + c) sont associées par un double pont (C-H...O) qui pourrait présenter un certain caractère de liaison hydrogène (Sutor, 1962).

$$\begin{array}{l} \text{Angle} \quad \text{C}(7')\text{-H}(21')\cdots\text{O}(16') = 158,9^\circ \\ \text{Distance} \quad \text{H}(21')\cdots\text{O}(16') = 2,41 \text{ \AA} \end{array}$$

Ces liaisons latérales brome-oxygène, oxygène-hydrogène sont faibles. Elles organisent les molécules du

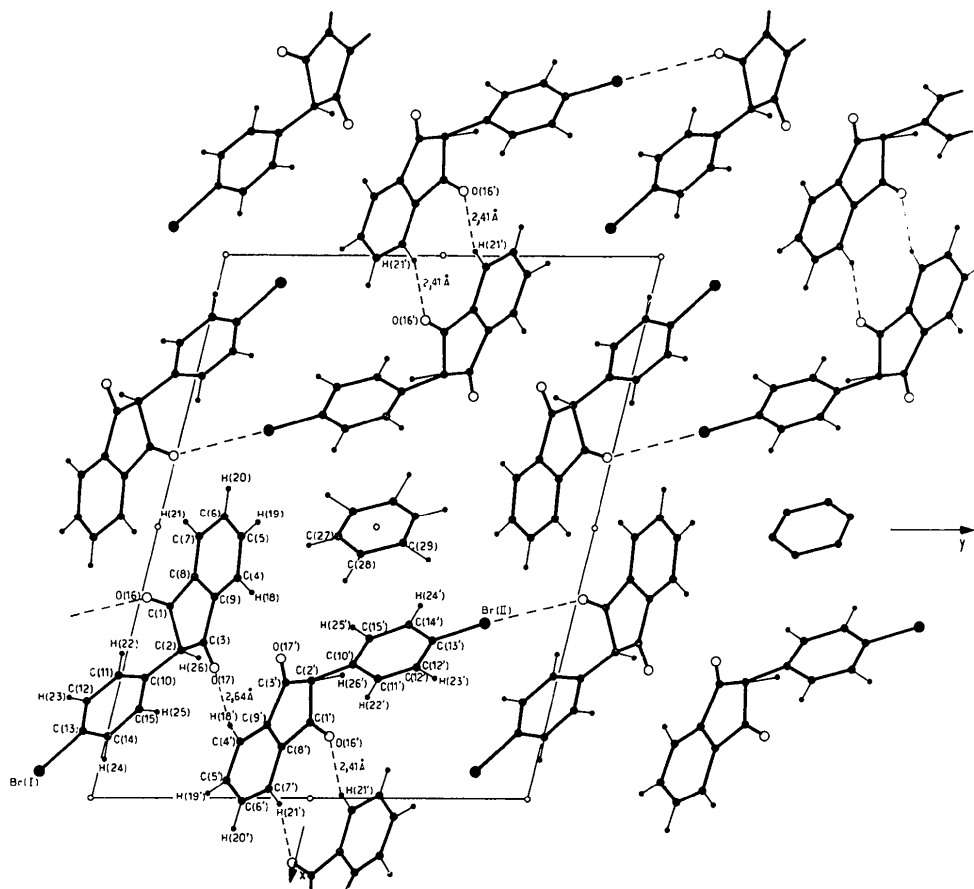
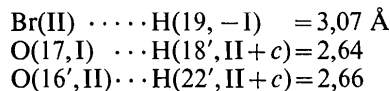


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à l'axe c (triclinique).

crystal en 'tétramères' qui se distribuent autour du centre de symétrie (0,0,0) laissant apparaître une lacune où vient s'insérer une molécule de benzène.

A côté de ces liaisons, on peut noter quelques contacts courts (Tableau 6). Les plus intéressants se font entre atomes d'hydrogène et atomes de brome et oxygène.



(-I: homologue de la molécule I par un centre de symétrie.)

Les molécules se déduisant par la translation *c* ne se recouvrent pas. Par contre, un recouvrement à longue distance (6 Å) des molécules indépendantes peut être évoqué. Les tétramères obtenus précédemment s'organisent en colonnes dont les axes sont parallèles à la direction *c*. Quatre de ces colonnes se distribuent autour de la ligne des centres (0,0,0) créant une lacune de type canal où viennent s'empiler les molécules de benzène.

Tableau 6. Distances interatomiques les plus courtes en Å

I, II désignent les deux molécules indépendantes,

-I, -II désignent leurs homologues dans la symétrie par rapport au centre.

Br(2)····H(22, I + b)	3,49 Å	H(21)····C(5, I + c)	3,18
Br(2)····H(23, I + b)	3,08	H(25)····O(17, I + c)	2,80
C(1')····H(18', II + c)	3,15	H(26)····O(17', II + c)	2,76
C(2')····O(17', II + c)	3,46	O(17)····H(18', II + c)	2,64
C(8')····H(18', II + c)	3,13	Br(2)····O(16, I + b - c)	3,33
O(16')····C(3', II + c)	3,37	H(23')····Br(1, I + b - c)	3,49
O(16')····C(4', II + c)	3,40	H(23')····C(12, I + b - c)	3,32
O(16')····C(9', II + c)	3,27	H(23')····C(13, I + b - c)	3,40
O(16')····H(22', II + c)	2,66	Br(2)····H(19, -I)	3,07
C(2)····O(17', II + c)	3,44	Br(2)····H(20, -I)	3,38
C(2)····O(17, I + c)	3,43	C(1')····H(20', -II + a)	3,44
C(3)····O(17', II + c)	3,46	C(6')····O(16', -II + a)	3,49
O(16)····C(9, I + c)	3,43	C(27)····H(24', -II + c)	2,76
O(17)····O(17', II + c)	3,47	C(29)····H(19, -I + c)	3,28
C(6')····H(22', -II + a)	3,47	C(1')····H(21', -II + a + c)	3,42
C(7')····C(7', -II + a)	3,40	C(7')····O(16', -II + a + c)	3,36
C(7')····H(21', -II + a)	3,49	H(21')····H(21', -II + a + c)	2,80
C(8')····H(21', -II + a)	3,44	O(16')····H(21', -II + a + c)	2,41
C(11')····H(20', -II + a)	3,16	Br(1)····H(24, -I + a - b + c)	3,34
O(16')····C(6', -II + a)	3,49	Br(1)····H(20', -II + a - b + c)	3,28
O(16')····H(20', -II + a)	3,39		
H(20')····H(22', -II + a)	2,78		

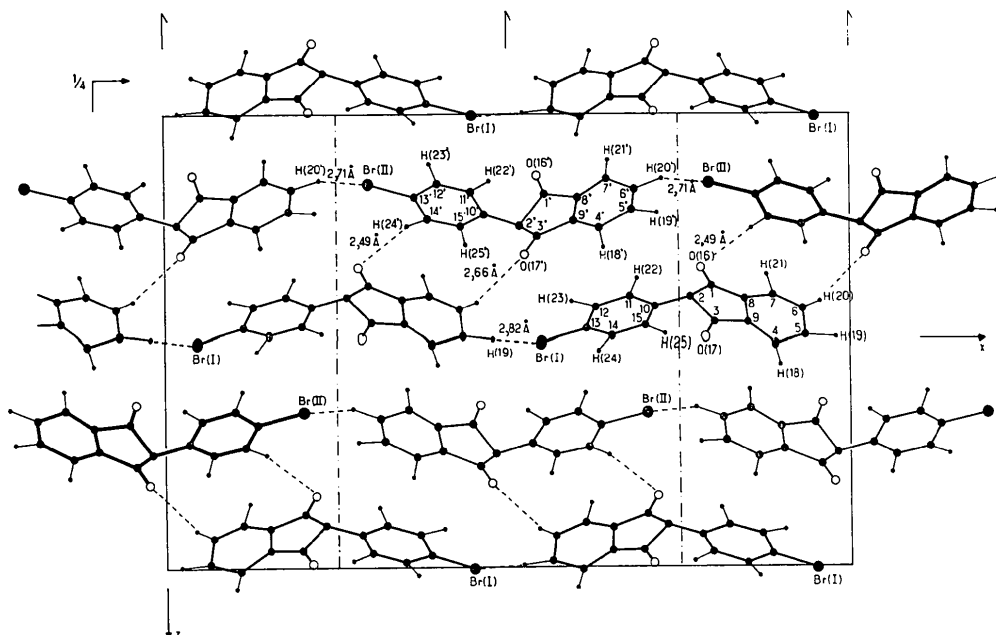


Fig. 5. Projection de la structure parallèlement à l'axe *b* (orthorhombique).

(ii) *Molécule de benzène*

Ces molécules sont entourées uniquement par des noyaux benzéniques deux à deux parallèles: 2 cycles phényles substitués (avec lesquels elles font un angle $\alpha=68^\circ$) et deux cycles phényles du noyau indane ($\alpha=88^\circ$). Leur organisation est analogue à celle des molécules dans la structure cristalline du benzène. L'agitation thermique particulièrement élevée (7 \AA^2) montre que ces molécules ne sont que très faiblement liées.

Cristaux de forme orthorhombique

L'organisation des molécules de cette forme diffère nettement de celle observée dans les cristaux de forme triclinique. Cette deuxième structure cristalline présente en particulier deux sortes de contacts latéraux (Fig. 5);

– contacts latéraux entre atomes de brome et hydrogène de deux molécules homologues par le plan de glissement *a*. Leur géométrie définie par les distances et angles suivants:

Molécule I

Angle C(5)–H(19)···Br(I) = $134^\circ 1$
Distance H(19)···Br(I) = $2,82 \text{ \AA}$

Molécule II

Angle C(6')–H(20')···Br(II) = $118^\circ 8$
Distance H(20')···Br(II) = $2,71 \text{ \AA}$

ne permet pas de penser que ces contacts ont valeur de liaisons.

– contacts latéraux entre atomes d'oxygène et hydrogène de deux molécules indépendantes:

Angle C(14')–H(24')···O(16) = 93°
Distance H(24')···O(16) = $2,49 \text{ \AA}$

Angle C(6)–H(20)···O(17') = 90°
Distance H(20)···O(17') = $2,66 \text{ \AA}$

Les molécules homologues par la translation *b* ne se recouvrent pas et, contrairement à la structure triclinique, aucun recouvrement n'existe entre molécules indépendantes. Dans ces conditions, bien que les contacts Br···H ne soient pas particulièrement courts, le cristal peut être décrit comme un empilement de 'fibres' formées soit de molécules I, soit de molécules II.

Références

- BOLTON, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 5–10.
CHASSEAU, D. (1971). Thèse, Bordeaux.
CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **276**, 661–664.
CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **276**, 751–753.
CHRISTENSEN, A. T. & THOM, E. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 581–586.
GAULTIER, J., GAY, R. & HAUW, C. (1969). *Rev. Chim. Thér.* **24**, 643–656.
GAULTIER, J., HAUW, C. & SCHVOERER, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2199–2204.
GROTH, P. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 1076–1077.
MEDRUD, R. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 213–220.
MEUNIER, P., MENTZER, C. & MOLHO, D. (1954). *Presse Med.* **62**, 642–643.
RENK, E. & STOLL, W. C. (1968). *Prog. Rech. pharm.* **11**, 226–227.
SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.
SUTOR, D. J. (1962). *Nature, Lond.* **195**, 68–69.
VALETTE, G. (1971). *Médicaments Organiques de Synthèse*, Tome IV (Masson), 191–207.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1507

Herstellung und Struktur von BaTi₂Fe₄O₁₁ (R-Block)

VON FLORIAN HABEREY UND MIRCEA VELICESCU

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Ruhr-Universität Bochum, 463 Bochum-Querenburg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 27. August 1973; angenommen am 21. Februar 1974)

Starting from the *R* layer of the hexaferrite BaFe₁₂O₁₉, *R* was synthesized as a separate structure by substituting Ti⁴⁺ ions into Fe³⁺ sites. The ceramic reactions were studied by differential thermal analysis, thermogravimetry and X-ray diffraction. The structure belongs to the space group *P6₃/mmc* with $a_0=5.8432(5) \text{ \AA}$ and $c_0=13.604(2) \text{ \AA}$; the volume of the unit cell is $402.24(8) \text{ \AA}^3$.

Einleitung

Die Elementarzelle des in grossen Mengen kommerziell hergestellten permanentmagnetischen Hexaferrits BaFe₁₂O₁₉ (Raumgruppe *P6₃/mmc* mit $a_0=5,88 \text{ \AA}$ und

$c_0=23,20 \text{ \AA}$) besteht aus zwei *S*- und zwei *R*-Blöcken (Smit & Wijn, 1962; Townes, Fang & Perotta, 1967). *S*-Block (Fe₆³⁺O₈²⁻)²⁺ und *R*-Block (Ba²⁺Fe₆³⁺O₁₁²⁻)²⁻ sind elektrisch nicht neutral. Der *R*-Block enthält in der Nähe des Ba-Ions ein Fe-Ion in bipyramidaler